

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2750853号

(45) 発行日 平成10年(1998) 5月13日

(24) 登録日 平成10年(1998) 2月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 G 9/08

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

3 7 1

発明の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願昭61-278069

(22) 出願日 昭和61年(1986)11月20日

(65) 公開番号 特開昭63-131149

(43) 公開日 昭和63年(1988) 6月 3日

審査請求日 平成 5 年(1993)10月27日

審判番号 平8-16833

審判請求日 平成 8 年(1996)10月 4日

(73) 特許権者 999999999

株式会社リコー

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

(72) 発明者 山口 公利

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株  
式会社リコー内

(72) 発明者 梅村 和彦

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株  
式会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 佐田 守雄

合議体

審判長 高橋 武彦

審判官 市野 要助

審判官 多喜 鉄雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用トナー

1

(57) 【特許請求の範囲】

1. 軟化点が80℃以下で、流出開始温度が110℃以下で、且つ平均粒径が5～25μmの熱定着性母体粒子Aの表面に、前記母体粒子Aの軟化点より少なくとも5℃高い温度に軟化点を有するか、又は実質的に軟化点を有せず、且つ平均粒径が0.1μm以上、前記母体粒子Aの平均粒径の1/4以下の有機高分子物質を主体とする小粒子Bを母体粒子Aの表面積の40～100%の被覆率でしかも小粒子Bの粒径未満の深さに埋設被覆してなることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

2. 小粒子B中に更に着色剤が含有される特許請求の範囲第1項記載のトナー。

3. 小粒子B中に更に帯電制御剤が含有される特許請求の範囲第1項記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

2

技術分野

本発明は大粒径の熱定着性母体粒子の表面に小粒径の有機高分子系粒子を埋設してなる静電潜像現像用乾式トナーに関する。

従来技術

電子写真感光体、静電記録体等に形成された静電潜像の現像に用いられる乾式トナーは周知のようにスチレン樹脂、アクリル樹脂等の熱可塑性樹脂を主成分とし、これに必要に応じて着色剤や磁性粉を添加して構成されているが、一般に乾式トナーとしては低温で定着できること、定着性が良いこと等の理由から軟化点が低いものが使用されている(平均粒径は5～25μm程度)。しかしこのようなトナーにおいては軟化点が低いため、保存中或いは使用中、特に高温雰囲気下ではトナー粒子同志が融着する、いわゆるブロッキングを起こす欠点があつ

10

た。

そこでこのような欠点を解消する目的で軟化点が低く且つ粒径の大きいトナー粒子と軟化点が高く、且つ粒径の小さいトナー粒子とを混合したトナーが提案されている。しかしこの混合系トナーの場合は1) 特に大粒径のトナー粒子に比べて小粒径のトナー粒子の量が少ないと、大粒径のトナー粒子同士が接触し易いため、充分な耐ブロッキング性が確保できない、2) コピー中、大粒径のトナー粒子がキャリアとの接触により粉碎されてスペントトナーを生じ、その結果、耐久性が低下したり、感光体、キャリア等に膜が形成されて（いわゆるフィルミング）その性能が劣化する、3) コピー時、大粒径のトナーが優先的に消費される傾向があり、このため、コピー中、現像容器内のトナー組成がコピー初期と変ってくる結果、画質や定着性が低下する等の欠点があった。

目的

本発明の目的は大粒径の熱定着性母体粒子の表面に小粒径の有機高分子系粒子を埋設することにより、低温定着が可能で、しかも耐ブロッキング性及び耐久性を向上し、感光体、キャリア等に悪影響を与えず、且つコピー中の組成変化もなく、従って画質や定着性の低下がない静電潜像現像用トナーを提供することである。

構成

本発明の静電潜像現像用トナーは第1図に示すように軟化点が80℃以下で、流出開始温度が110℃以下で、且つ平均粒径が5～25μmの熱定着性母体粒子Aの表面に、前記母体粒子Aの軟化点より少なくとも5℃高い温度に軟化点を有するか、又は実質的に軟化点を有せず、且つ平均粒径が0.1μm以上、前記母体粒子Aの平均粒径の1/4以下の、有機高分子物質を主体とする小粒子Bを、小粒子Bの粒径未満の深さに埋設被覆してなることを特徴とするものである。

ここで云う軟化点とは高化式フローテスター（島津製作所）を用いてプランジャーによる10kg/cm<sup>2</sup>の荷重下及び昇温速度3℃/分の加熱下にシリンダー内のサンプル1cm<sup>3</sup>を直径0.5mm、長さ1mmのノズルより押出した時、プランジャーが次第に降下し、サンプルが圧縮されてシリンダー内の空隙が消失し、外観上、1個の均一な透明体又は相となる温度である。また流出開始温度とはこの条件下でサンプルが均一な透明体又は相となってプランジャーの位置に明瞭な変動がなくなってから、再びプランジャーが降下し始める時の温度である。

本発明において母体粒子Aは熱溶融性樹脂又はワックスを主成分とし、これに必要あれば着色剤及び／又は磁性体を添加してなり、主として低温定着、着色等のため使用される。一方、小粒径粒子Bは有機高分子物質を主成分とし、これに必要あれば母体粒子Aの場合と同様、着色剤及び／又は磁性体を添加してなり、主として耐ブロッキング性向上や感光体、キャリア等へのトナーのフィルミング防止及び良好な帯電性確保のため使用され

る。

ここで母体粒子Aについては軟化点が80℃以下で、流出開始温度が110℃以下で、また平均粒径が5～25μmでなければならない。軟化点が80℃より高いと、小粒径粒子Bの被覆率が低くても定着不良を生じ易い。流出開始温度が110℃を越えると、定着の際、トナーの粘度が下がらず、小粒径粒子Bが母体粒子A中に十分に埋設されないため、母体粒子Aがコピー用紙に接触し難く、定着不良を起こし易い。また粒径は5μm未満ではスペントトナーが多くなり、25μmを越えると解像力が悪くなる。

一方、小粒径粒子Bについては母体粒子Aの軟化点より少くとも5℃高い軟化点を有するか、又は実質的に軟化点を有せず、且つ平均粒径が0.1μm以上、母体粒子Aの平均粒径の1/4以下でなければならない。軟化点が母体粒子Aの軟化点よりも5℃未満の時、又は平均粒径が0.1μm未満の時は小粒径粒子B本来の機能を発揮できず、耐熱保存性不良や感光体、キャリアへのトナーフィルミングが発生するし、又、小粒径粒子Bを母体粒子Aに埋設する際、トナーが凝集を起こし易く、製造が難しくなる。また小粒径粒子Bの粒径が母体粒子Aの粒子の1/4より大きい場合、耐熱保存性は非常に良いものの、定着の際、小粒径粒子Bが母体粒子Aに十分に埋設されないため、定着不良を起こし易い。

更に本発明においては良好な低温定着性と共に充分な耐ブロッキング性を維持するため、小粒径粒子の被覆率（母体粒子表面への投影面積として）は母体粒子の表面積の40～100%の範囲であることが好ましい。40%未満では小粒径粒子のブロッキング防止効果が低下する上、製造中も凝集し易く、また100%を越えると、定着の際、小粒径粒子が母体粒子中に十分に埋設されないため、定着不良を起こし易い。

なお小粒径粒子Bの被覆率α（×100%）は下記のようにして求められる。即ち小粒径粒子Bの直径（平均粒径として）、真比重を夫々d、ρ<sub>B</sub>、母体粒子Aの直径（平均粒径として）、真比重を夫々kd、ρ<sub>A</sub>とし、また母体粒子1個の重量をW<sub>A</sub>、母体粒子1個当りの小粒径粒子n個の重量をW<sub>B</sub>とすると、母体粒子の表面積は

$$4\pi\left(\frac{kd}{2}\right)^2$$

小粒径粒子1個当りの母体粒子への投影面積は

$$\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2$$

となるから、

$$\alpha = \frac{n\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2}{4\pi\left(\frac{kd}{2}\right)^2} = \frac{n}{4k^2} \quad \dots\dots (1)$$

5

$$\frac{W_{\star}}{W_{\star}} = \frac{n \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \rho_{\star}}{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{kd}{2}\right)^3 \rho_{\star}} = \frac{n}{k^3} \cdot \frac{\rho_{\star}}{\rho_{\star}} \quad \dots\dots (2)$$

が成立する。(1)式を(2)式に代入して

$$\alpha = \frac{W_{\star}}{W_{\star}} \cdot \frac{\rho_{\star}}{\rho_{\star}} \cdot \frac{k}{4} \quad \dots\dots (3)$$

を得る。ここで母体粒子と小粒径粒子との粒径比  $k$  及び真重量比  $\rho_{\star}/\rho_{\star}$  が既知の時、 $W_{\star}/W_{\star}$  を変化させて適正な被覆率  $\alpha$  ( $\times 100\%$ ) を求めたところ、40~100% 範囲であることが判った。

本発明のトナーは母体粒子をこの粒子の軟化点付近の温度に加熱、軟化させて、これに小粒径粒子を加えて攪拌、混合することにより得られる。こうして本発明のトナーは母体粒子の表面に小粒径粒子が埋設された状態で得られるが、その埋設深さは良好な定着を行なう必要から、攪拌条件や加熱温度等により小粒径粒子の平均粒径未満に制御される。

母体粒子に使用される材料としては、例えば、ポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体 (スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸フェニル共重合体等)、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体 (スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸フェニル共重合体等)、スチレン- $\alpha$ -クロルアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体等のスチレン系樹脂 (スチレン又はスチレン置換体を含む単一重合体又は共重合体)、塩化ビニル樹脂、スチレン-酢酸ビニル共重合体、ロジン変性マレイン酸樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール等の熱溶解性樹脂や天然又は合成ワックス等のワックス類が挙げられる。これらは単独又は混合して使用される。

一方、小粒径粒子用の有機高分子物質としては母体粒子の軟化点に応じて、上記母体用材料の中から選択することができる。又、第一母材用樹脂としては不適な、軟化点の高い樹脂や、実質的に軟化点を持たない、例えばシリコン樹脂、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合物等も使用することができる。

6

着色剤としてカーボンブラック、含クロムモノアゾ染料、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、群青、キノリンイエロー、メチレンブルー塩化物、モノstralブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、モノstralレッド、スーダンブラックBM又はそれらの混合物等が挙げられる。磁性体としてはCo, Fe, Ni等の金属粉; Al, Co, Cu, Fe, Pb, Ni, Mg, Sn, Zn, Au, Ag, Se, Ti, W, Zr等の金属の合金又は混合物; 酸化鉄、酸化ニッケル等の金属酸化物、又はこれを含む金属化合物; 強磁性フェライト; 又はそれらの混合物等が挙げられる。

更に本発明のトナーには流動性改質等のため、シリカ、アルミナ、酸化チタン等の微粉末を添加混合することができる。

以上のような本発明のトナーは母体粒子及び/又は小粒径粒子中に磁性体を含有させて1成分系乾式現像剤として、或いは磁性体を混合して2成分系乾式現像剤として使用される。

以下に本発明を実施例によって説明する。なお部は全て重量部である。また実施例中の耐ブロッキング性及び定着性の評価方法は次の通りである。

耐ブロッキング性 (mm);

内径25mm、高さ70mmのガラスビンにトナー10gを入れ、55℃の恒温槽中に24時間放置後、JIS-K2530の針入度計で針入度を調べる。

定着性 [定着下限温度 (℃) として];

定着ローラー: テフロン被覆ローラー、ニップ巾: 6mm、線速120mm/secの定着条件で定着ローラ温度を変化させてトナーをコピー用紙上に定着した時、クロックメーターでの定着率が70%に達する温度を調べる。

#### 実施例 1

ポリエステル樹脂90部及びカーボンブラック10部を混練、粉碎分級して平均粒径17 $\mu$ mの母体粒子を作った。このものの高化式フローテスターによる軟化点は68℃、流出開始温度は96℃であった。

一方、スチレン- $n$ -ブチルメタクリレート共重合体90部、カーボンブラック10部及び含クロムモノアゾ染料3部を混練、粉碎、分級して平均粒径3.5 $\mu$ mの小粒径粒子を作った。このものの高化式フローテスターによる軟化点は85℃、流出開始温度は130℃であった。

次に小粒径粒子と母体粒子とを0.49/1.0の重量比で混合し、これをV字型ブレンダーに入れて72℃の雰囲気中

7

で1時間攪拌した。得られたトナーにおける小粒径粒子の被覆率は、 $\rho_{\text{大}}/\rho_{\text{小}}=1.0$ から約60%であった。このものの耐ブロッキング性は23mmで、非常に良好であった。このトナーを走査型電子顕微鏡で観察したところ、小粒径粒子が母体粒子の表面に部分的に埋設していた。

次に平均粒径100 $\mu\text{m}$ のフェライト粉末にポリメチルメタクリレート1 $\mu\text{m}$ 厚に被覆したキャリア100重量部に前記トナーを3重量部添加混合して2成分系乾式現像剤を作って定着性(定着下限温度)を調べたところ、110°Cで、良好な低温定着性を示した。この場合定着時には、トナー外側の小粒径粒子は内側の軟化した母体粒子中に押込められるので、トナー内側の母体粒子が用紙に充分に接触し定着される。

次にこの現像剤(初期帯電量-10 $\mu\text{C/g}$ )を市販の普通紙複写機(リコー社製FT4060)にセットし、10万枚コピーしたところ、帯電量は-16 $\mu\text{C/g}$ で、コピー初期と殆ど変わらず、このため初期の高画質が維持された。また10万枚コピー後のトナーを観察したところ、小粒径粒子の離脱もなく、また定着下限温度も110°Cで安定していた。また感光体ドラム表面へのトナーによるフィルミングも全く認められなかった。

#### 実施例 2

スチレン-*n*-ブチルメタクリレート共重合体90部及びカーボンブラック10部を混練、粉碎、分級して平均粒径17 $\mu\text{m}$ の母体粒子を作った。このものの高化式フローテスターによる軟化点は64°C、流出開始温度は90°Cであった。

次に実施例1で作った小粒径粒子と前記母体粒子とを0.58/1.00重量比で混合し、V型ブレンダーに入れて70°Cの雰囲気中で1時間攪拌した。得られたトナーにおける小粒径粒子の被覆率は $\rho_{\text{大}}/\rho_{\text{小}}=1$ より約70%であった。また耐ブロッキング性は27mmで非常に良好であった。またこのトナーにおいては走査型電子顕微鏡で観察したところ、小粒径粒子が母体粒子の表面に部分的に埋設していた。

次にこのトナーを用いて実施例1と同様にして現像剤を作り、定着試験を行なったところ、定着下限温度は115°Cで良好な低温定着性を示した。またこの現像剤(初期帯電量-20 $\mu\text{C/g}$ )を用いて実施例1と同様に10万枚コピーしたところ、帯電量は-19 $\mu\text{C/g}$ と初期と殆ど変わらず、高画質が維持された。また10万枚コピー後のトナーの定着下限温度も115°Cで安定していた。更に感光体ドラムへのフィルミングも全く認められなかった。

#### 実施例 3

スチレン-*n*-ブチルメタクリレート共重合体90部、カーボンブラック10部及びニグロシン染料2部を実施例1と同様に処理して平均粒径4 $\mu\text{m}$ の小粒径粒子を作った。このものの高化式フローテスターによる軟化点は86°C、流出開始温度は131°Cであった。

次にこの小粒径粒子と実施例2で作った母体粒子とを

8

0.66/1.00の重量比で混合し、以下実施例2と同じ方法で処理してトナーを作った。このトナーにおける小粒径粒子の被覆率は $\rho_{\text{大}}/\rho_{\text{小}}=1$ より、約70%であった。またこのトナーの耐ブロッキング性は25mmで非常に良好であった。

次にこのトナーを用いて実施例1と同様にして現像剤を作り、定着試験を行なったところ、定着下限温度は115°Cで良好な低温定着性を示した。またこの現像剤(初期帯電量+25 $\mu\text{C/g}$ )を市販の普通紙複写機(リコー社製FT7500)にセットし、10万枚コピーしたところ、帯電量は+27 $\mu\text{C/g}$ と初期と殆ど変わらず、高画質が維持された。また10万枚コピー後のトナーの定着温度も115°Cで安定していた。更に感光体ドラムへのフィルミングを全く認められなかった。

#### 実施例 4

ポリエステル樹脂90部、カーボンブラック10部及び磁性体として平均粒径0.2 $\mu\text{m}$ の四三酸化鉄(戸田工業社製FPT1000)50部を混練、粉碎、分級して平均粒径17 $\mu\text{m}$ の母体粒子を作った。このものの高化式フローテスターによる軟化点は71°C、流出開始温度は98°Cであった。

一方、スチレン-*n*-ブチルメタクリレート共重合体90部、カーボンブラック10部及びニグロシン染料3部を混練、粉碎、分級して平均粒径3.5 $\mu\text{m}$ の小粒径粒子を作った。このものの高化式フローテスターによる軟化点は87°C、流出開始温度は132°Cであった。

次に小粒径粒子と母体粒子とを0.49/1.00の重量比で混合し、V字型ブレンダーに入れて71°Cの雰囲気中で1時間攪拌した。得られた磁性トナー(1成分系乾式現像剤)において小粒径粒子の被覆率は $\rho_{\text{大}}/\rho_{\text{小}}=1.33$ より、80%であった。またこのトナーの耐ブロッキング性は28mmで非常に良好であった。

次にこのトナーを市販の普通紙複写機(リコー社製M-10)にセットし、未定着の画像サンプルを作り、標準定着番で定着試験を行なったところ、定着下限温度は115°Cで非常に良好であった。またこの複写機で2万枚コピーしたところ、初期と殆ど変わらない高画質が維持された。また2万枚コピー後のトナーの定着下限温度も115°Cで安定していた。更に感光体ドラムへのフィルミングも全く認められなかった。

#### 比較例

母体粒子と小粒径粒子とを単に混合した他は実施例1と同じ方法で混合系トナーを作った。このものの耐ブロッキング性は4mmで、非常に悪かった。このトナーを走査型電子顕微鏡で観察したところ、小粒径粒子は本発明のトナーのように母体粒子表面に埋設していないで、殆ど互いに分離していた。

次にこの混合系トナーを実施例1と同様にキャリアと混合して2成分系乾式現像剤を作り、定着性(定着下限温度)を調べたところ、110°Cと良かった。しかしこの時のトナーの状態を走査型電子顕微鏡で観察したとこ

9

ろ、小粒径粒子は少量現像されているだけで、母体粒子が優先的に現像されていた。

次にこの現像剤（初期帯電量 $-12\mu\text{C/g}$ ）を市販の普通紙複写機（リコー社製FT4060）にセットし、10万枚コピーしたところ、帯電量は $-5\mu\text{C/g}$ に変化した。このためコピー初期の比較的高画質は10万枚コピー後、大巾に低下した。また10万枚コピー後は母体粒子の破損によるスペントトナーの発生が著しく。キャリア表面はスペントトナーで覆われていた。また感光体ドラム表面には母体粒子によるフィルミングが認められた。

#### 実施例 5

##### 構造式

$[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_n$  で表わされる平均粒径  $2\mu\text{m}$  のメチルポリシロキサン（実質的に軟化温度なし）を、キャリア（メチルメタアクリレート樹脂を約  $1\mu\text{m}$  コートした平均粒径  $100\mu\text{m}$  のフェライト粉末）に対して、 $0.3\text{wt}\%$  の割合で混合し、ボールミルポットで30分間攪拌した。得られた小粒径粒子の帯電量をブローオフ法によって測定したところ $-140\mu\text{C/g}$ と非常に良好な帯電性を示した。

一方、ポリエステル樹脂90部及びカーボンブラック10部を混練、粉碎、分級して平均粒径  $15\mu\text{m}$  の母体粒子を作った。この母体粒子を高化式フローテスターで調べたところ、軟化点  $62^\circ\text{C}$ 、流出開始落度  $78^\circ\text{C}$  であった。

次に、小粒径粒子と母体粒子とを  $1/2.7$  の重量比でミキサーで攪拌した後、得られた混合物  $100\text{g}$  を  $62^\circ\text{C}$  の雰囲気下、レッドデビルで1時間攪拌した。得られたトナーの被覆率は  $\rho_{\text{小}}=1.30\text{g/cm}^3$ 、 $\rho_{\text{大}}=1.20\text{g/cm}^3$  から約  $64\%$  であった。このトナーの走査型電子顕微鏡による粒子構造の写真を第2図に示す。

このトナーの耐ブロッキング試験を行なったところ  $28\text{mm}$  であり、非常に良好であった。

次に、平均粒径  $100\mu\text{m}$  のフェライト粉末にポリメチルアクリレート（約  $1\mu\text{m}$  の厚さでコートしたキャリアに対して、 $3.5\text{wt}\%$  の割合でトナーを混合し、現像剤を作って定着試験を行なったところ、定着下限温度が  $110^\circ\text{C}$  であり、低温定着が可能であることが分った。

次にこの現像剤（初期帯電量 $-22\mu\text{C/g}$ ）を市販の普通紙複写機（リコー社製FT6080）にセットし、10万枚コピーしたところ、帯電量は $-20\mu\text{C/g}$ で、コピー初期と殆ど変わらず、このため初期の高画質が維持された。また10万枚コピー後のトナーの定着下限温度は標準定着条件で  $110^\circ\text{C}$  で安定していた。また感光体ドラム表面へのトナーによるフィルミングも全く認められなかった。

一方、比較用トナーとして母体粒子単独の場合は耐ブロッキング性  $0.3\text{mm}$ 、定着下限温度  $105^\circ\text{C}$ 、現像剤とした時のトナー帯電量 $-10\mu\text{C/g}$ であり、また10万枚コピー後は定着下限温度  $105^\circ\text{C}$ 、トナー帯電量 $-5\mu\text{C/g}$ となり、感光体へのフィルミングや地肌汚れが発生した。

#### 実施例 6

10

平均粒径  $0.3\mu\text{m}$  の実施例 5 と同じ構造式で表わされるメチルポリシロキサンの球形微粉末を、実施例 5 と同じキャリアに対して、 $0.1\text{wt}\%$  の割合で混合し、ボールミルポットで30分間攪拌した。得られた小粒径粒子の帯電量をブローオフ法によって測定したところ $-210\mu\text{C/g}$ と非常に良好な帯電性を示した。

次に小粒径粒子と実施例 5 で用いた母体粒子とを  $1/14$  の重量比でミキサーで攪拌した後、得られた混合物  $100\text{g}$  を  $62^\circ\text{C}$  の雰囲気下、レッドデビルで1時間攪拌した。得られたトナーの被覆率は  $\rho_{\text{小}}=1.30\text{g/cm}^3$ 、 $\rho_{\text{大}}=1.20\text{g/cm}^3$  から約  $82\%$  であった。

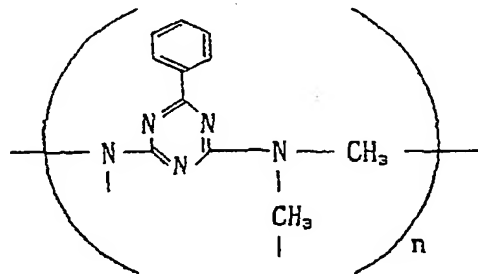
このトナーの耐ブロッキング試験を行なったところ  $26\text{mm}$  であり、非常に良好であった。

次に、平均粒径  $100\mu\text{m}$  のフェライト粉末に、ポリメチルメタアクリレート（約  $1\mu\text{m}$  の厚さでコートしたキャリアに対して、 $3.5\text{wt}\%$  の割合でトナーを混合し、現像剤を作って定着試験を行なったところ、定着下限温度が  $110^\circ\text{C}$  であり、低温定着が可能であることが分った。

次にこの現像剤（初期帯電量 $-20\mu\text{C/g}$ ）を市販の普通紙複写機（リコー社製FT6080）にセットし、10万枚コピーしたところ、帯電量は $-19\mu\text{C/g}$ で、コピー初期と殆ど変わらず、このため初期の高画質が維持された。また10万枚コピー後のトナーの定着下限温度は標準定着条件で  $110^\circ\text{C}$  で安定していた。また感光体ドラム表面へのトナーによるフィルミングも全く認められなかった。

#### 実施例 7

##### 構造式



で表わされる。平均粒径  $1.3\mu\text{m}$  のベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合物の微小粒子（軟化点なし、 $300^\circ\text{C}$  で分解）を、キャリア（シリコーン樹脂を約  $1\mu\text{m}$  コートした平均粒径  $100\mu\text{m}$  のフェライト粉末）に対して  $0.2\text{wt}\%$  の割合で混合し、ボールミルポットで30分間攪拌した。得られた小粒径粒子の帯電量をブローオフ法によって測定したところ  $+160\mu\text{C/g}$  と非常に良い帯電性を示した。

次に小粒径粒子と実施例 5 で用いた母体粒子とを  $1/5$  の重量比でミキサーで攪拌した後、得られた混合物  $100\text{g}$  を  $62^\circ\text{C}$  の雰囲気下、レッドデビルで1時間攪拌した。得られたトナーの被覆率は  $\rho_{\text{小}}=1.35\text{g/cm}^3$ 、 $\rho_{\text{大}}=1.20\text{g/cm}^3$  から約  $64\%$  であった。

このトナーの耐ブロッキング試験を行なったところ  $27$

11

mmであり、非常に良好であった。

次に、平均粒径 $100\mu$ のフェライト粉末にシリコン樹脂を約 $1\mu$ の厚さでコートしたキャリアに対して、3.5wt%の割合でトナーを混合し、現像剤を作って定着試験を行なったところ、定着下限温度が $110^{\circ}\text{C}$ であり、低温定着が可能であることが分った。

次にこの現像剤（初期帯電量 $+20\mu\text{C/g}$ ）を市販の普通紙複写機（リコー社製FT7500）にセットし、10万枚コピーしたところ、帯電量は $+21\mu\text{C/g}$ で、コピー初期と殆ど変わらず、このため初期の高画質が維持された。また10万枚コピー後のトナーの定着下限温度は標準定着条件で $110^{\circ}\text{C}$ で安定していた。また感光体ドラム表面へのトナーによるフィルミングも全く認められなかった。

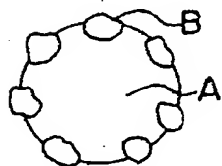
#### 実施例 8

実施例 7 と同じ構造式で表わされる平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ のベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合物の微小粒子（軟化点なし、 $300^{\circ}\text{C}$ で分解）を、実施例 7 と同じキャリアに対して0.1wt%の割合で混合し、ボールミルポットで30分間攪拌した。得られた小粒径粒子の帯電量をブローオフ法によって測定したところ $+220\mu\text{C/g}$ と非常に良い帯電性を示した。

次に小粒径粒子と実施例 5 で用いた母体粒子とを1/25の重量比でミキサーで攪拌した後、得られた混合物100gを $60^{\circ}\text{C}$ の雰囲気下、レッドデビルで1時間攪拌した。得られたトナーの被覆率は $\rho_{\text{小}}=1.35\text{g/cm}^3$ 、 $\rho_{\text{大}}=1.20\text{g/cm}^3$ から約84%であった。

このトナーの耐ブロッキング試験を行なったところ25

【第 1 図】



12

mmであり、非常に良好であった。

次に、平均粒径 $100\mu$ のフェライト粉末にシリコン樹脂を約 $1\mu$ の厚さでコートしたキャリアに対して、3.5wt%の割合でトナーを混合し、現像剤を作って定着試験を行なったところ、定着下限温度が $110^{\circ}\text{C}$ であり、低温定着が可能であることが分った。

次にこの現像剤（初期帯電量 $+25\mu\text{C/g}$ ）を市販の普通紙複写機（リコー社製FT7500）にセットし、10万枚コピーしたところ、帯電量は $+24\mu\text{C/g}$ で、コピー初期と殆ど変わらず、このため初期の高画質が維持された。また10万枚コピー後のトナーの定着下限温度は標準定着条件で $110^{\circ}\text{C}$ で安定していた。また感光体ドラム表面へのトナーによるフィルミングも全く認められなかった。

#### 効果

以上の如く本発明のトナーは大粒径の低軟化点母体粒子表面の少くとも一部に高軟化点又は軟化点のない小粒径粒子を埋設してなるので、適正な熱特性及び小粒子による被覆性が得られ、このため従来の混合系トナーと同様に低温定着が可能であるにも拘わらず、ブロッキングを発生せず、またコピー中の組成変化もなく、従って繰返し使用しても画質や定着性を低下させることがない等の利点を有している。

#### 【図面の簡単な説明】

第 1 図は本発明トナーの断面モデル図、第 2 図は本発明トナーの一例の粒子構造写真である。

A……母体粒子、B……小粒径粒子

【第 2 図】



フロントページの続き

(72)発明者 野村 芳弘  
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株  
式会社リコー内

(56)参考文献 特開 昭62-246073 (J P, A)  
特開 昭63-49766 (J P, A)  
特開 昭60-79361 (J P, A)  
特開 昭59-3444 (J P, A)  
特開 昭55-28032 (J P, A)  
特開 昭56-66856 (J P, A)